

「かにプラ」のフィルム化

～かに殻から作るプラスチックの形成と評価～

Forming crab plastic to film

-Making and evaluating biogenic plastics by crab shells-

Abstract

In recent years, there has been a demand to reduce the use of petroleum-based plastics and attention has been paid to plastics of biological origin. The research is focused on the development of a plastic called "*Kanipla*" using chitosan, the main component of crab shells. In this study, a method was sought to create and form a plastic using chitosan, the main component of crab shells.

1. はじめに

SDGsなどの観点から、石油由来のプラスチックの利用の削減が社会的に重要な課題の一つとなっている。また、近年カニの殻の大量廃棄も問題になっており、昨年度の研究ではカニの殻の主成分であるキトサンに注目し、キトサンから生物由来の樹脂「かにプラ」を作製した。本研究では環境にやさしい「かにプラ」の性質を明らかにし、有用性を示すことを目的とし、この研究に取り組んだ。

2. 研究目的

先行研究よりパラミロンをエステル化することで熱可塑性を持つ樹脂が作成できることが明らかになっている。そこでパラミロンと似た構造を持つキトサン（図1）を作成できると考えた。去年は樹脂を作製したため、今年はその性質を明らかにし、有用性を示すことを目指した。

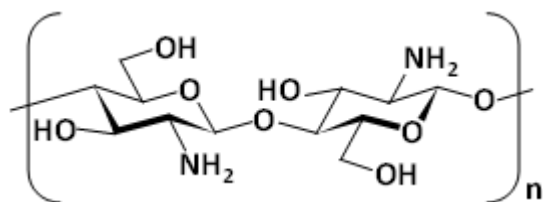


図1 キトサンの構造式

3. 研究方法

実験(1)エステル化

Gen et al. (2017)に基づいて、キトサンとカルボン酸をエステル化反応させ、「かにプラ」を作製した。トリフルオロ酢酸無水物を触媒として用いた。以下の手順で行った。実験はすべてドラフト内で行い、安全に十分に配慮して行った。

- ① 触媒であるトリフルオロ酢酸無水物とカルボン酸溶液を攪拌した。
- ② キトサンを投入した。
- ③ 1時間攪拌した。
- ④ 10%メタノールで洗浄した。
- ⑤ 乾燥した。

実験(2)熱可塑性の実験

以下の4つの手法を用いた。

- ①火であぶる 「かにプラ」を直接ライターであぶった。
- ②高温加熱(200℃) 「かにプラ」をホットプレートで加熱した。
- ③低温加熱(130~180℃) 「かにプラ」をホットスターラーで加熱した。
- ④オイルバス 「かにプラ」をシリコンオイルに浸し、20℃から 220℃まで加熱した。

実験(3)フィルム化

以下の3つの方法を用いた。

- ①作成した「かにプラ」を溶媒に溶かし、液体にしたのち、シャーレに薄くのぼし、乾燥させて形成した。
- ②作成した「かにプラ」を加熱し軟化させ、形成して冷した。
- ③「かにプラ」をさくせいする工程内の、洗浄前の液体の状態、薄く広げ延ばし、乾燥させた。本来は洗浄によって未反応のカルボン酸とトリフルオロ酢酸無水物を取り除くが、その代わりに蒸発させて取り除こうとした。

実験(4)破断強度

破断強度は物体が引っ張られたとき、外力に耐え切れずちぎれた時に加えられていた力の大きさを示す。加えていた力を断面積で割ることによって求められた。

- ①作成した厚さ0.3 mmの「かにプラ」を幅が5 mmになるように切り、5 mmになっている両辺をセロハンテープで挟んだ。
- ②セロハンテープをクリップで挟み、片方のクリップを上からつるした。
- ③もう片方のクリップにおもりをつるしていき、「かにプラ」が破断した時のつるしていたおもりの重さの合計を量った。
- ④おもりは10gのおもりを一つずつ吊るしていき、100g吊るすごとに、10gのすでにつるした重りを100gのおもりに吊るし変えた。

4. 研究結果

実験(1)エステル化

キトサンエステルが作成できた(図2、図3)。またNMRスペクトルを調べたところ、それぞれ2.0付近、0.8~1.8付近にピークが見られたことから、エステル化が行われていることが明らかとなった(図4)。

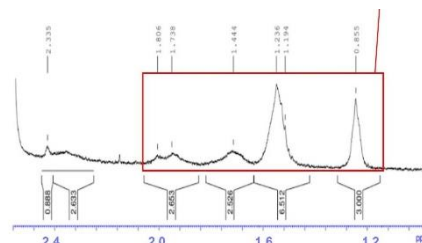
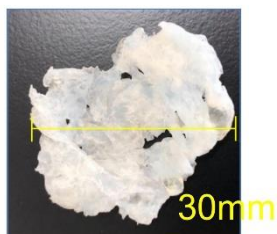


図2 「かにプラ」(酢酸使用) 図3 「かにプラ」(n-ヘプタン酸使用) 図4 NMRスペクトル

実験(2)熱可塑性の実験

- ①火であぶった。
焦げてしまったが一部溶けた痕跡が確認された(図5)。
- ②高温で加熱した。
焦げてしまったが一部溶けた痕跡が確認された(図6)。

- ③低温で加熱した。
変化が見受けられなかった。
- ④オイルバスした。
軟化が確認された(図7)。



図5 火であぶった試料



図6 高温加熱した資料



図7 オイルバス

実験(3)フィルム化

- ①溶媒に難溶で形成できなかった。
- ②焦げないように加熱することが難しく、形成できなかった
- ③洗浄前は液体であったため形成しやすく、フィルム化できた(図8)。
厚みは0.3mm だった。



図8 フィルム

実験(4)破断強度

200gのおもりでセロハンテープに挟まれていた資料が中央で破断した。(図8)



図8 実験様子

5. 考察

実験(1)エステル化

酢酸とヘプタン酸使用の「かにプラ」では、炭素鎖が長いヘプタン酸を使用した「かにプラ」のほうが柔らかく、炭素鎖の長さにより、「かにプラ」の性質が変化すると考えられる。

実験(2)熱可塑性の実験

200℃で高温加熱した実験②において、一部溶けた痕跡が見受けられたことから、熱可塑性が確認できた。また、180℃で低温加熱した実験③において、変化が見受けられなかったことから、180℃以下では熱耐性があると考えられる。しかし、ライターを用いた実験①や高温加熱した実験②におい

て、「かにプラ」が焦げてしまった。オイルバスを用いて行った実験④においても熱可塑性が確認されたが、「かにプラ」(酢酸使用)は 200° C から軟化し始めたのに対し、「かにプラ」(n-ヘプタン酸使用)では 180° C から軟化し始めた(図 3)。さらに、温度 220° C まで上げると最終的にどちらも一部が完全に軟化せず残ってしまったが、酢酸使用の方が残った割合は高かった。この結果から、n-ヘプタン酸使用の方が、熱可塑性が高いことが分かった。この違いはカルボン酸の炭素数の違いに由来すると考えられる。

実験(3)フィルム化

洗浄する前に形成しているため、フィルム上にした後に洗浄する方法を考える必要がある。またフィルム以外の形状に加工する方法の模索が今後の課題だ。

実験(4)破断強度

厚さ 0.3mm、幅 5mm の試料であったため、断面積は $1.5 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ であり、破断時のおもりが 200g であったことから、破断強度は 1.3×10^4 であると分かった。現在使用されているビニール袋の破断強度よりも大きく下回っており、その改善が今後の課題だ。

6. 結論

本研究で、パラミロンから樹脂を作成するのと同様の方法でキトサンからも樹脂を作成できることが明らかとなった。また、エステル化の際に用いるカルボン酸を変化させることにより、作成される「かにプラ」の性質に変化が見られることが明らかとなった。酢酸使用よりも n-ヘプタン酸使用のほうが高い熱可塑性を示した。これはカルボン酸の炭素数の違いに由来すると考えられるが、具体的な検討は今後の課題である。また、熱可塑性と熱耐性を確認することができた。しかし、熱可塑性は確認されたものの、空气中で加熱するだけでは軟化しないことから、加熱によって加工形成できる温度の範囲は低いと考えられる。また、本来は洗浄によって、未反応のトリフルオロ酢酸無水物とカルボン酸を取り除くが、洗浄する前段階で薄くのぼし乾燥させたことで、きれいなフィルムを作ることができた。これによって、形成が可能であることが明らかとなった。フィルム化したことを生かし、破断強度を調べることができたため、今後は薬品耐性など他の有用性を測定することが課題である。

7. 参考文献

- Gen et al. (2017) "synthesis, Properties and Molecular Conformation of Paramylon Ester Derivatives". *Polymer Degradation and Stability*, 145, 142-149
- 西山昌史 (1995) 「セルロースとキトサンの複合化による生分解性プラスチックの開発」
- 矢吹稔 (1992) 「キチンキトサンのはなし」